

09/783,518



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月10日

出願番号

Application Number:

特願2001-002728

出願人

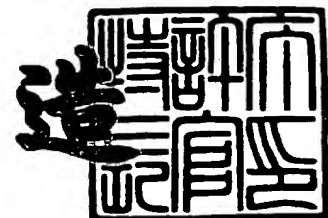
Applicant (s):

三菱マテリアル株式会社
日本バイリーン株式会社

2001年 2月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3008951

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00MB096J

【提出日】 平成13年 1月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01N 4/80
H01N 4/24
H01N 4/66

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内

【氏名】 今井 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内

【氏名】 吉田 薫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日本バイリーン株式会社内

【氏名】 高瀬 俊明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日本バイリーン株式会社内

【氏名】 佐藤 和哉

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000229542

【氏名又は名称】 日本バイリーン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085372

【弁理士】

【氏名又は名称】 須田 正義

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 43017

【出願日】 平成12年 2月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003285

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006039

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ 2 次電池用集電材及びその製造方法並びにそれを用いたアルカリ 2 次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スルホン化处理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理により親水化处理された不織布(11)と、

前記不織布(11)の表面に形成されたニッケルめっき膜(12)と

を備えることを特徴とするアルカリ 2 次電池用集電材。

【請求項 2】 一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔が不織布(11)に散在する請求項 1 記載のアルカリ 2 次電池用集電材。

【請求項 3】 不織布(11)が巻縮を有する繊維を含む請求項 1 又は 2 記載のアルカリ 2 次電池用集電材。

【請求項 4】 不織布(11)が湿式法により得られたものである請求項 1 ないし 3 いずれか記載のアルカリ 2 次電池用集電材。

【請求項 5】 ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化处理する工程と、

親水化处理された前記不織布をニッケルめっき処理する工程とを含むアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法。

【請求項 6】 親水化处理がスルホン化处理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理である請求項 5 記載のアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法。

【請求項 7】 一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔が不織布に散在する請求項 5 又は 6 記載のアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法。

【請求項 8】 ニッケルめっき処理が無電解めっき法である請求項 5 ないし 7 いずれか記載のアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法。

【請求項 9】 無電解めっき法により親水化处理された不織布に無電解めっき膜を形成した後、更に電解めっき法により電解めっき膜を形成する工程を含む請求項 8 記載のアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 4 いずれかに係る集電材又は請求項 5 ない

し 9 いずれかの製造方法により得られた集電材を用いたアルカリ 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、不織布をめっき処理するアルカリ 2 次電池用集電材及びその製造方法並びにそれを用いたアルカリ 2 次電池に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、アルカリ 2 次電池は、高信頼性でかつ小型軽量化が可能であるため、ポータブル機器から産業用大型設備までの各種装置の電源として多用されている。このアルカリ 2 次電池には、ほとんどの場合正極としては、ニッケル電極が使用される。ニッケル電極としては、集電機能を分担する集電材に、電池反応を生起させるための正極活物質を担持させた構造とされる。その場合の集電材としては、従来からニッケル粉末を焼結した焼結ニッケル板やパンチングニッケル板などが広く用いられてきた。電池の容量はこのようなニッケル板の空隙中に充填させる活物質の量によって決定され、当該活物質の充填量はニッケル板の空隙率によって決定されるため、ニッケル板の空隙率をできるだけ大きくすることが望まれる。

【0 0 0 3】

ところが焼結ニッケル板やパンチングニッケル板では、空隙率が 7 5 ～ 8 0 % と低い上、硝酸塩溶液中のニッケル含有量が少ないため、活物質を所定量充填するためには含浸及び中和の充填サイクルを数回以上繰り返す必要があり、充填サイクルを繰り返すに従い硝酸塩溶液のニッケル板内部への浸透が悪化するため、活物質を高密度に充填することが困難である。そこで、最近では、電池の小型化、高容量化の要請に伴い、集電材の活物質の充填密度を高めるために、空隙率が大きく、それ故活物質の充填密度を高めることができる 3 次元網状構造体からなる集電材が採用されている。

【0 0 0 4】

この 3 次元網状構造の集電材は、通常、例えばウレタン樹脂の発泡体シートや

有機繊維の不織布等の多孔質網状構造体に公知のニッケルめっきを施し、更に還元性雰囲気下で焼成してそのウレタン樹脂や有機繊維を熱分解除去し、めっきされたニッケルを網状骨格として残存させることによって製造されている。この集電材に対しては、集電用外部端子を取り付ける箇所を押しつぶした後、全体の空隙部に活物質合成ペーストを充填し、そして押しつぶした箇所に例えばニッケル片をスポット溶接することにより電極が製造される。このように作られた集電材は多孔質であり、その孔径が大きく、空隙率が90～98%と非常に大きい性質を有し、ペースト状の水酸化ニッケルを直接充填できることから活物質を高密度に充填することができ、アルカリ2次電池の更なる高容量化が期待できる。

【0005】

しかし、この3次元網状構造の集電材は、その空隙率があまりに大きいことから必要な強度が得られず、かつ柔軟性に乏しいことから、この集電材を用いて電極を製造し、それを電池に組み込む際に問題が生じていた。即ち、活物質合成ペーストを集電材に充填するときは、高粘性の活物質合成ペーストを集電材の表面から所定の圧力で内部の空隙に圧入される。また、活物質合成ペーストの充填後には、活物質合成ペーストの乾燥処理を行い、ついで高密度化や電極厚みの調整などのために圧延処理を施した後、所定のサイズに切断するという処理が施される。めっきされたニッケルを網状骨格として残存させた上述の集電材では、活物質合成ペーストの充填密度を高めることを目的としてペーストの圧力を高めると、そのニッケルからなる網状骨格が座屈や折損を起こす不具合がある。この座屈や折損を回避するにはその活物質合成ペーストの圧力を小さくする必要があるが、圧力を小さくすると、ペーストの期待した充填密度が得られない問題点がある。

【0006】

また、この集電材を用いて円筒形の蓄電池を組み立てる場合には、網状骨格を構成するニッケル自体が柔軟性に劣るため、電池を構成するセパレータと一緒にこの集電材を巻回すると、集電材の網状骨格が折損してその集電材を使用した電極の外周面にクラックや毛羽立ちなどの突起を発生することが多くなる。このような突起はセパレータを突き破って内部短絡を起こすことがあり、また、これら

の突起は、電極の電気抵抗を高め、集電材の集電機能、更には電池の充放電特性を悪化させる不具合がある。また、この集電材を用いて角形の蓄電池を組み立てる場合には、特に電池ケースの耐圧が低いので、充放電反応に伴う活物質の体積変化で、集電材自体が膨張して、集電材と活物質或いは活物質同士の密着性が損なわれ、集電機能が悪化して充放電特性を悪化させることがあった。

更に、この 3 次元網状構造の集電材は比較的製造工程が長く、かつ複雑であり、生産性や量産性が悪くその生産コストが比較的高い不具合があり、また、この集電材は金属のみから構成されるために、集電材の厚みを薄くすること、或いは軽くすることには限界があり、近年の軽量化及びコンパクト化の要求に十分対応できない問題点もある。

【 0 0 0 7 】

この問題を解決するために、ウレタン樹脂の発泡体シートやポリオレフィン系繊維の不織布に所定量のニッケルめっきを施し、不織布を熱分解除去することなしに、不織布の表面のみが導電性を発揮できるようにした 3 次元網状構造からなる集電材が知られている（特開平 8 - 3 2 9 9 5 6）。この集電材では、骨格部分を熱分解除去しないので、製造工程が比較的単純で、熱分解する従来の 3 次元網状構造からなる集電材に比較して柔軟性がありかつ強度が比較的高くなる。この結果、円筒体又は角筒体に入れるためにこの集電材を用いた電極をセバレータと一緒に巻回してもクラックや毛羽立ちなどの突起の発生を防止でき、充放電特性を従来より向上して近年の軽量化及びコンパクト化の要求に十分対応し得ることが記載されている。

また、製造方法としてニッケルめっきを施す以前の不織布にコロナ処理を施す不織布電極の製造方法も提案されている（特開平 5 - 2 9 0 8 3 8）。この製造方法ではニッケルめっきを施す以前の不織布にコロナ処理を施すことによりメッキ層と繊維との間の接着力をコロナ処理を行わないものと比較して向上させるようになっている。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平 8 - 3 2 9 9 5 6 号公報に示された集電材に使用するウレタン

樹脂の発泡体シートやポリオレフィン系繊維の不織布は、その表面に施されるニッケルめっきとの密着性が当初より十分に得られず、この集電材をニッケル水素電池のニッケル極に使用した場合には、活物質が水酸化ニッケルであることもあって、十分な集電機能を発揮することができず高容量電池の組み立てが困難である不具合があった。

また、特開平 5 - 2 9 0 8 3 8 号公報に記載されたようにコロナ処理を施した後にメッキを行っても、実際の使用に耐え得る程度にまでメッキ層と繊維との間の接着力を向上することができずに、この方法により得られた集電材をニッケル水素電池のニッケル極に使用した場合には、所定の密着力が得られない結果、電池の組み立てや充放電を繰り返すことによりめっき膜質が変化し、又は部分的に欠落することに起因して、この集電材を電池基板として電池に使用した場合、特に高温での充放電サイクルの寿命が短く、電池の容量が急激に低下するという問題点があった。

本発明の目的は、ニッケルめっきの密着性を向上しうるアルカリ 2 次電池用集電材及びその製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、組み立てが容易で高率放電特性及びサイクル特性を向上しうるアルカリ 2 次電池を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、スルホン化处理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理により親水化处理された不織布 1 1 と、不織布 1 1 の表面に形成されたニッケルめっき膜 1 2 とを備えることを特徴とするアルカリ 2 次電池用集電材である。

スルホン化处理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理により親水化处理された不織布は、不織布全体が均一かつ微細にマイナスチャージされ、この不織布にニッケルめっきした集電材は、めっきがより強固に密着し、導電性もより一層向上する。このため、このように親水化处理した後にニッケルめっきした集電材は、電池に使用される電解液である 2 0 ～ 3 5 重量% K O H の水溶液中で長期間におけるめっき膜質の脱落や表面抵抗の上昇が少ない。

【 0 0 1 0 】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔が不織布に散在するアルカリ 2 次電池用集電材である。

この請求項 2 に係る発明では、複数の細孔に活物質が充填されることから、活物質の充填量が増大して本発明により製造された集電材を使用したアルカリ 2 次電池の高容量化を図ることができる。

細孔の径は 0. 1 ~ 5. 0 mm であってその密度は 1 ~ 3 0 個 / cm^2 であることが好ましい。細孔の径が 0. 1 mm 未満又はその密度が 1 個 / cm^2 未満であると十分な活物質の充填量が期待できず、細孔の径が 5. 0 mm を越えるか又はその密度が 3 0 個 / cm^2 を越えると不織布自体の強度を低下させる不具合がある。

【 0 0 1 1 】

請求項 3 に係る発明は、請求項 1 又は 2 に係る発明であって、不織布 1 1 が巻縮を有する繊維を含むアルカリ 2 次電池用集電材である。

この請求項 3 に係る発明では、巻縮を有する繊維を含む不織布 1 1 は嵩高となるため、空隙体積が大きくなり、活物質の充填量が更に増大する。

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 ないし 3 いずれかに係る発明であって、不織布 1 1 が湿式法により得られたものであるアルカリ 2 次電池用集電材である。

この請求項 4 に係る発明では、乾式法により得られた不織布と比較して湿式法により得られた不織布はその目付及び厚みのばらつきが小さいので、均一な集電材を得ることができる。このため、この集電材を使用すると厚みが均一な電極が形成され、その電極を巻回すると密着性に優れた極群が形成でき結果として充放電特性に優れた電池を得ることができる。

【 0 0 1 2 】

請求項 5 に係る発明は、ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化处理する工程と、親水化处理された前記不織布をニッケルめっき処理する工程とを含むアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法である。

請求項 5 に係る発明では、ポリオレフィン系及びポリアミド樹脂系の材料は、めっき液の浸透性が悪く、密着性に乏しいが、ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化处理してニッケルめっきすると、その不織布の繊維表面にニッケルイオンが強固に結合する。このため、得られた集電材はニッケルめっきが強固に密着し導電性がより向上する。

【 0 0 1 3 】

請求項 6 に係る発明は、請求項 5 に係る発明であって、親水化处理がスルホン化处理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理であるアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法である。

請求項 6 に係る発明では、スルホン化处理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理により親水化处理された不織布は、不織布全体が均一かつ微細にマイナスチャージされ、このように親水化处理した後にニッケルめっきした集電材は、電池に使用される電解液である 2 0 ～ 3 5 重量 % K O H の水溶液中で長期間におけるめっき膜質の脱落や表面抵抗の上昇が少ない。

【 0 0 1 4 】

請求項 7 に係る発明は、請求項 5 又は 6 に係る発明であって、一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔が不織布に散在するアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法である。

請求項 7 に係る発明では、複数の細孔に活物質が充填されることから、活物質の充填量が増大して本発明により製造された集電材を使用したアルカリ 2 次電池の高容量化を図ることができる。

請求項 8 に係る発明は、請求項 5 ないし 7 いずれかに係る発明であって、ニッケルめっき処理が無電解めっき法であるアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法である。

この請求項 8 に係る発明では、ニッケルめっき処理を無電解めっき法で行うので、非導電材である不織布に安定したニッケルめっき膜を形成する。

【 0 0 1 5 】

請求項 9 に係る発明は、請求項 8 に係る発明であって、無電解めっき法により

親水化处理された不織布に無電解めっき膜を形成した後、更に電解めっき法により電解めっき膜を形成する工程を含むアルカリ 2 次電池用集電材の製造方法である。

この請求項 9 に係る発明では、不織布に所定の厚さを有するニッケルめっき膜を確実に形成して所定の導電特性を得ることができる。

請求項 1 0 に係る発明は、請求項 1 ないし 4 いずれかに係る集電材又は請求項 5 ないし 9 いずれかの製造方法により得られた集電材を用いたアルカリ 2 次電池である。

この請求項 1 0 に係るアルカリ 2 次電池では、比較的柔軟な請求項 1 ないし 4 いずれかに係る集電材又は請求項 5 ないし 9 いずれかの製造方法により得られた集電材を用いることによりその組み立てが容易になり、その集電材はニッケルめっきの密着性が高いので高率放電特性及びサイクル特性を従来の電池より向上させることができる。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図 1 に示すように、本発明の集電材 1 0 はポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布 1 1 と、その不織布 1 1 の表面に形成されたニッケルめっき膜 1 2 とを有する。ポリオレフィン系繊維の樹脂成分としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブテン-プロピレンコポリマー又はエチレン-ビニルアルコールポリマーなどが挙げられ、ポリオレフィン系の繊維は、これらの樹脂成分を一種以上含むことが好ましい。ポリアミド樹脂系繊維の樹脂成分としては、例えば、ナイロン 6，ナイロン 6 6，ナイロン 1 2，又はナイロン 6 とナイロン 1 2 との共重合体等が挙げられ、ポリアミド樹脂系繊維はこれらの樹脂成分を 1 種以上含むことが好ましい。

【 0 0 1 7 】

この集電材 1 0 はポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布 1 1 を親水化处理し、その親水化处理された不

織布 1 1 をニッケルめっき処理して作られる。ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布 1 1 を使用するの、ポリオレフィン系繊維及びポリアミド樹脂系繊維自体がすでに電池のセパレータとして使用されている実績があり、20～35重量% KOH 水溶液と接触してもポリオレフィン系繊維及びポリアミド樹脂系繊維は溶解しないため物性の変化がなく、耐アルカリ性が優れており、非常に安価に購入できて汎用性が高いからである。

【0018】

ポリオレフィン系繊維の場合であれば、耐アルカリ性及び耐酸性に優れているポリエチレン樹脂又はポリプロピレン樹脂であることが特に好ましい。ポリオレフィン系繊維はポリプロピレン樹脂のみでも、ポリエチレン樹脂のみでも、或いはこれらの樹脂を組み合わせた繊維でもよい。特に、ポリプロピレン（芯）の周囲がポリエチレン（鞘）で覆われている芯鞘型複合繊維は、耐アルカリ性と強度特性の両者を同時に満たすことができるので好適である。図 1 ではポリオレフィン系繊維又はポリアミド系繊維を示しているが、本発明はそれに限定されるものではない。

【0019】

この不織布を構成する繊維としては特に限定されるものではないが、巻縮を有する繊維を使用することが好ましい。不織布が巻縮を有する繊維を含むと、不織布が崇高となるためその空隙体積が大きくなり、活物質を多く充填できるので高容量の電池となる。また、平均孔径が大きくなるため活物質の充填が容易となる。巻縮繊維としては巻縮数が 3 個／インチ以上であるのが好ましく、5 個／インチ以上であるのが更に好ましい。また、適度な空隙率を保持できるように、巻縮を有する繊維は、不織布中 5 重量%以上混在しているのが好ましく、より好ましくは 20 重量%以上の比率で混在するのが良く、50 重量%以上の比率で混在しているのが更に好ましい。この巻縮繊維は機械的に巻縮を付与しても良いし、熱により巻縮が発現する繊維でも良い。熱により巻縮が発現する繊維としては、収縮温度の異なる 2 種の樹脂からなるサイドバイサイド繊維又は偏芯タイプの芯鞘型繊維などが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

不織布を製造する方法としては、①カード法やエアレイ法、又は②紡糸状態から連続的にシート化するメルトブロー法やスパンボンド法のような乾式法、或いは③繊維を水に分散し、それを抄きとる湿式法等を採用することができる。特に、湿式法により得られた不織布は乾式法により得られた不織布と比較してその目付及び厚みのばらつきが小さいので、均一な集電材を得ることができる。このため、この集電材を使用すると厚みが均一な電極が形成され、その電極を巻回すると密着性に優れた極群が形成でき結果として充放電特性に優れた電池を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

不織布は、その空隙率が70%以上であることが好ましい。この場合の空隙率とは、不織布全体の容積に対する空孔の百分率をいう。空隙率を70%より小さくすると、得られた不織布11の強度特性は向上するが、活物質合成ペーストの充填密度が低くなり、結果として高容量電池の電極用集電材10としての性能低下を招くようになるからである。一方、空隙率をあまり高くすると、大幅な強度の低下が引き起こされるので、この空隙率は80～98%となるようにすることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

不織布11は、上述した方法で作られたものをそのまま使用してもよいが、交絡処理や熱処理を行って強度特性を高めた後に用いることが好ましい。交絡処理としては、例えば、非常に細かい高圧の水ジェットを衝撃的に与える水流交絡処理や、ニードルパンチによる交絡処理などを採用することができる。不織布に交絡処理を施すと、繊維が互いに絡み合って各繊維間の接触点11aの数が増加してその強度特性は向上し、また厚みも薄くなり、更には空隙率を適正な値に調整することもできる。熱処理は、不織布における繊維を互いの接触点11aで局部的に融着させることにより全体の強度特性を高めるために行われる。しかし、繊維の熱分解温度以上の温度で熱処理を行うと、繊維が熱分解して消失してしまうので、その処理温度は繊維の熱分解温度以下に設定して行うことが必要である。

【 0 0 2 3 】

熱処理の温度は、繊維の熱分解温度よりも低い繊維が軟化する温度に設定されるが、その温度内において、あまり低温であると、繊維相互の熱融着は十分といえないので、得られた不織布の強度は低くなり、活物質合成ペーストの充填時に座屈などが起こり始める。一方、あまり高温にすると繊維の溶融が進行して空隙率の低下を招き、これもまた、活物質合成ペーストの充填密度を低めることになる。このため、繊維としてポリプロピレンの周囲がポリエチレンで覆われている前述の芯鞘型複合繊維を用いた場合、熱処理の温度は120～140℃であることが好ましい。この交絡処理と熱処理は、それぞれ独立して行ってもよいが、交絡処理を行った後に熱処理を行うと、得られる不織布の強度特性が著しく向上するので好適である。

【0024】

本発明の特徴ある点は、不織布の表面を親水化処理するところにある。一般にポリプロピレンなどのポリオレフィン系の材料及びポリアミド系の材料は非極性材料であるので、めっき液の浸透性が悪く、密着性に乏しい。一方、親水化処理することにより、めっき液の浸透性が向上し、強固にニッケルイオンと結合するので、導電性の向上と繊維表面に形成される金属めっきとの密着性の向上が図られる。親水化処理としては、例えば、スルホン化処理、フッ素ガス処理、ビニルモノマーのグラフト重合、界面活性化剤処理、或いは親水性樹脂付与処理などがある。特に、スルホン化処理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理は電池に使用される電解液である20～35重量% KOHの水溶液中で長期間におけるめっき膜質の脱落や表面抵抗の上昇がなく好ましい。

【0025】

スルホン化処理としては、特に限定するものではないが、例えば発煙硫酸、硫酸、三酸化イオウ、クロロ硫酸、又は塩化スルフリルなどへの浸漬による処理がある。これらの中でも発煙硫酸によるスルホン化処理は、反応性が高く、比較的容易にスルホン化できるため、好適である。フッ素ガス処理についても、特に限定するものではないが、例えば、不活性ガス（例えば窒素ガス、アルゴンガス等）で希釈したフッ素ガスと、酸素ガス、二酸化炭素ガス、及び二酸化イオウガスなどの中から選んだ少なくとも一種類のガスとの混合ガスへの接触による処理を

挙げることができる。なお、不織布に二酸化イオウガスを予め付着させた後に、フッ素ガスを接触させる方法は、より効率的で、恒久的な親水化処理方法である。ビニルモノマーのグラフト処理についても、特に限定するものではないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピリジン、或いはスチレンの中から選んだ少なくとも1種類のグラフト重合液を不織布に含浸し、紫外線を照射する処理を挙げることができる。これらの中でも、アクリル酸は電解液であるKOH水溶液中での長時間におけるめっき膜質の脱落や表面抵抗の上昇がなく好ましい。

【0026】

このようにして得られた親水化処理不織布をニッケルめっき処理する。このめっき処理は、無電解めっき法であることが好ましく、必要に応じて無電解めっき法により形成された無電解めっき膜12aに更に電解めっき法により電解めっき膜12bを形成し、不織布11の表面をニッケルめっき膜12で被覆する。

【0027】

具体的に、無電解めっき法は、触媒付与化工程と無電解めっき工程とに分けられる。触媒付与化工程は、塩化第一錫の塩酸水溶液で処理した後に塩化パラジウムの塩酸水溶液で触媒化する方法と、硬化剤のアミノ基を含む塩化パラジウムの塩酸溶液のみで固定化する方法などがあるが、前者による方法が、最もめっき膜厚の均一性に優れるので好ましい。無電解めっき工程は、一般的に硝酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケル等のニッケル塩を含有する水溶液中でニッケルを還元剤にて還元する方法であり、必要に応じて錯化剤、pH調整剤、緩衝剤、安定化剤等が投入される。特に純度の高いニッケル皮膜を得るため、還元剤として水和ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、酸化ヒドラジン等のヒドラジン誘導体を使用する方法が好ましい。無電解めっきする際の不織布の性状は、連続した長尺を巻き取りながら触媒付与槽からめっき槽へと連続にめっきする方法や、ロール状に巻き取った状態で、チーズ染色機を使用して強制的に液を循環させめっきする方法などが挙げられる。ロール状に巻き取った状態での処理にあっては、触媒付与工程のみ或いは無電解めっき工程のみを行っても良く、又はその両工程をロール状に巻き取った状態で行っても良い。

【 0 0 2 8 】

必要に応じて電解めっき膜 1 2 b を更に形成する。電解めっき法は、めっき浴を用いて行われる。めっき浴としては、ワット浴、塩化浴、スルファミン酸浴が知られている。これに、p H 緩衝剤、界面緩衝剤等の添加剤が使用される場合もある。この浴に無電解めっきした不織布を陰極に、ニッケル対極板を陽極に接続して直流或いはパルス断続電流を通電させることにより、無電解めっき膜 1 2 a を形成した上に更に電解めっき膜 1 2 b を形成する。

【 0 0 2 9 】

このように作られたアルカリ 2 次電池用集電材は、電池のセパレータとして使用されている実績があるポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布 1 1 を使用するので、比較的信頼性が高い。また、この不織布 1 1 を親水化处理（特にスルホン化处理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理）するので、不織布のめっき液の浸透性を向上させ、繊維表面が均一で微細にマイナスチャージした不織布 1 1 を得ることができ、親水化处理されたこの不織布をニッケルめっき処理するので、不織布 1 1 は強固にニッケルイオンと結合する。この結果、導電性の向上と繊維表面に形成される金属めっきとの密着性が向上した集電材 1 0 を得ることができる。

【 0 0 3 0 】

なお、不織布には一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔を散在させることが好ましい。不織布に複数の細孔を散在させれば、これらの細孔にも活物質が充填されることから、活物質の充填量が増大してアルカリ 2 次電池の高容量化を図ることができる。細孔の不織布への形成は、打ち抜くことにより細孔を複数形成するいわゆるパンチ加工により形成することが好ましいが、熱やレーザ加工等により不織布を局部的に溶解又は消失させることにより形成してもよい。

【 0 0 3 1 】

次に本発明のアルカリ 2 次電池を図面に基づいて説明する。

図 2 に示すように、本発明の電池 1 0 1 は親水化处理（特にスルホン化处理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理）した不織布にニッケルめっきを施した上述した集電材を用いたアルカリ 2 次電池であり、この集電材からな

る帯状の正極102と帯状の負極103を備える。そして正極102と負極103との間にはセパレータ104が介装され、その後ロール状に巻くことにより発電体106が形成される(図2)。そしてこの電池101は発電体106を収容し負極を兼ねる導電性の電池ケース107と、このケース107を封止し正極を兼ねる封入板108を備える。

【0032】

正極102は、上述した集電材を帯状に形成し、端子を取り付ける箇所を押しつぶした後、全体の空隙部に正極活物質を含む正極ペーストを充填し、その後乾燥及び圧延する。そして押しつぶした箇所に集電用外部端子としてのニッケル片102aをスポット溶接することにより作られる。また、負極103は上述の集電材を帯状に形成し、端子を取り付ける箇所を押しつぶした後、全体の空隙部に負極活物質を含む負極ペーストを充填し、その後乾燥及び圧延する。そしてその押しつぶした箇所に集電用外部端子としてのニッケル片(図示せず)をスポット溶接することにより作られる。一方、セパレータ104は多孔質シートにより帯状に形成され、上記正極102及び負極103間に介装された第1セパレータ104aと、負極103の外面に積層された第2セパレータ104bとを有する。第1及び第2セパレータ104a, 104bは正極102及び負極103の短絡を防止し、かつ電解液を保持するように構成される。

【0033】

導電性電池ケース107は缶底107aを有する筒状に形成され、封入板108はこの電池ケース107の上端の開口部を塞ぐように構成される。電池ケース107はその内周面に負極103が接触するように発電体106が収容可能に構成される。また、封入板108の中央には電池の正極端子を形成する突起108aが形成される。また、缶底107aと発電体106との間にはロア絶縁体109aが介装される。発電体106はロア絶縁体109aが挿入された電池ケース107に挿入され、発電体106の上端にはアッパ絶縁体109bが配置される。

【0034】

ロア絶縁体109aには負極103にスポット溶接されたニッケル片が挿通可

能なスリットが形成され、アッパ絶縁体 1 0 9 b には正極 1 0 2 にスポット溶接されたニッケル片 1 0 2 a が挿通可能なスリットが形成される。負極 1 0 3 にスポット溶接されたニッケル片はロア絶縁体 1 0 9 a に形成されたスリットを挿通して缶底 1 0 7 a 側に突出し、正極 1 0 2 にスポット溶接されたニッケル片 1 0 2 a はアッパ絶縁体 1 0 9 b に形成されたスリットを挿通して封止板 1 0 8 側に突出するように構成される。ロア絶縁体 1 0 9 a のスリットから突出したニッケル片は缶底 1 0 7 a に接続され、アッパ絶縁体 1 0 9 b のスリットから突出したニッケル片 1 0 2 a は封止板 1 0 8 に接続される。

【 0 0 3 5 】

アッパ絶縁体 1 0 9 b が電池ケース 1 0 7 に挿入された状態で、電池ケース 1 0 7 の開口部近傍の上部にリング状のくびれ部 1 0 7 b が形成され、その後正極 1 0 2 のニッケル片 1 0 2 a が接続された封止板 1 0 8 がそのくびれ部 1 0 7 b にリング状の絶縁用パッキン 1 1 1 を介して配置される。その後電池ケース 1 0 7 の上端縁を折返して封入板 1 0 8 の外周縁に絶縁用パッキン 1 1 1 とともに被せることにより封入板 1 0 8 が電池ケース 1 0 7 と電氣的に絶縁され、電池ケースはその封入板 1 0 8 により封止される。

【 0 0 3 6 】

このように構成された電池 1 0 1 では、第 1 セパレータ 1 0 4 a を正極 1 0 2 の外面に積層し、次に負極 1 0 3 及び第 2 セパレータ 1 0 4 b を第 1 セパレータ 1 0 4 a の外面に積層する。このように積層された状態でロール状に巻回することにより発電体 1 0 6 は製造されるが、親水化处理した不織布にニッケルめっきを施した集電材は、従来のニッケルからなる網状骨格からなる集電材に比較して比較的柔軟であるため、この集電材を用いた正極 1 0 2 及び負極 1 0 3 も比較的柔軟なものになり、ロール状に巻回することが比較的容易であり、電池 1 0 1 自体の組み立てが容易になる。

【 0 0 3 7 】

また、親水化处理した不織布にニッケルめっきを施した集電材はニッケルめっきの密着性が高いので、電池の組み立てや充放電を繰り返してもめっき膜質が変化することや部分的に欠落することはない。このため、この集電材を用いた電池

では高率放電特性及びサイクル特性を従来の電池より向上させることができる。

なお、上述した実施の形態では円筒状の電池ケース 1 0 7 にロール状に巻かれた発電体 1 0 6 が挿入された電池を説明したが、電池ケースは角筒状のものであっても良く、発電体は図 4 に示すように正極 1 0 2 及び負極 1 0 3 を渦巻き角状に巻回したもの、又は図 5 に示すように蛇腹状に屈曲積層したものであっても良い。

【 0 0 3 8 】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例 1>

芯成分がポリプロピレンからなり、鞘成分がポリエチレンからなる繊度 1. 2 d t e x、繊維長 5 m m の芯鞘型複合繊維 1 0 0 重量%を分散させたスラリーを、常法の湿式抄造法により繊維ウェブを形成した。この繊維ウェブを 1 3 5 ℃に設定されたドライヤにより熱処理し、芯鞘型複合繊維の鞘成分を融着させて面密度 6 5 g / m²、厚さ 0. 5 m m の不織布を作った。この不織布の空隙率は 8 6 %であった。

【 0 0 3 9 】

この不織布を 8 0 ℃の発煙硫酸液に浸漬することによりスルホン化処理を行い、得られた親水化処理不織布をニッケルめっき処理した。この実施例におけるニッケルめっき処理は、親水化処理不織布を染色機のキャリアーに巻き付け、精錬剤を循環、水洗いし、次に、塩化第 1 スズ 1 0 g / リットル、塩酸 2 0 m l / リットルを含んだ水溶液を循環し、水洗後塩化パラジウム 1 g / リットル、塩酸 2 0 m l / リットルを含む水溶液を循環させて触媒化を行った。

その後更に水洗を行い、硫酸ニッケル 1 8 g / リットル、クエン酸ナトリウム 1 0 g / リットル、水和ヒドラジン 5 0 m l / リットル、2 5 %アンモニア水 1 0 0 m l / リットルに各濃度となる無電解ニッケルめっき液を、めっき後の集電材の全重量に対するニッケルめっき重量が 5 5 重量%となる分のニッケルを含有する液量で、8 0 ℃に加熱して循環した。1 時間加熱循環させてめっき液がほぼ透明となった後にその循環を止めて不織布を取り出し、水洗し更に乾燥を行って

集電材を得た。この集電材を実施例 1 とした。このときの実際に得られた集電材の重量変化から計算したニッケルめっき量は 50 重量%であった。

【0040】

<実施例 2>

実施例 1 と同一の手順により実施例 1 と同一の不織布を作った。次に、フッ素ガス (3 vol%)、酸素ガス (5 vol%)、二酸化硫黄ガス (5 vol%) 及び窒素ガス (87 vol%) なる混合ガスで満たされた容器を用意し、この容器内に不織布を導入し、不織布をこの混合ガスと 120 秒間接触させて親水化処理を行った。このように親水化処理された不織布を実施例 1 と同一の手順でニッケルめっき処理した。このようにして得られた集電材を実施例 2 とした。このときのニッケルめっき量は 50 重量%であった。

【0041】

<実施例 3>

実施例 1 と同一の手順により実施例 1 と同一の不織布を作った。この不織布にパンチ加工を行い、直径が 1 mm の細孔を 8 mm のピッチで約 $1.5 \text{ 個}/\text{cm}^2$ になるように複数この不織布に形成した。このようにして一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔が散在する不織布を、実施例 2 と同一の手順で親水化処理し、親水化処理された不織布を実施例 1 と同一の手順でニッケルめっき処理した。このようにして得られた複数の細孔を有する集電材を実施例 3 とした。このときのニッケルめっき量は 50 重量%であった。

【0042】

<実施例 4>

次のグラフト重合用液を調整した。即ち、アクリル酸モノマー 30 重量%、ベンゾフェノン 0.1 重量%、硫酸鉄 0.4 重量%、ノニオン系界面活性剤 0.1 重量%及び水 69.4 重量%からなるグラフト重合用液を調整した。

次に実施例 1 と同一の手順により実施例 1 と同一の不織布を作った。この不織布を調整したグラフト重合用液に、不織布の面密度に対して 0.8 の割合で含浸させた。その後、不織布の両側にそれぞれ配置したメタルハライド水銀灯から $180 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の照度で、365 nm 中心の紫外線を空气中で 20 秒間照射し

てグラフト重合を実施した。次いで、グラフト重合を実施した不織布を十分に水洗して乾燥させ、アクリル酸がグラフト重合した不織布を製造した。このように親水化処理された不織布を実施例 1 と同一の手順でニッケルめっき処理した。このようにして得られた集電材を実施例 4 とした。このときのニッケルめっき量は 5 0 重量%であった。

【 0 0 4 3 】

< 比較例 1 >

実施例 1 と同一の手順により実施例 1 と同一の不織布を作った。この不織布を交流コロナ処理機（春日電機（株）社製、電極：アルミ 3 型）に取付け、電極間距離 2 mm、1 2 0 回／分、周波数 1 0 k H z、処理電力 1. 5 k W で 1 分間処理を行った。このようにコロナ処理された不織布を、実施例 1 と同一の手順でニッケルめっき処理した。このようにして得られたニッケルめっき量が 5 0 重量%の集電材を比較例 1 とした。

< 比較例 2 >

実施例 1 と同一の手順により実施例 1 と同一の不織布を作った。この不織布を親水化処理することなく、実施例 1 と同一の手順でニッケルめっき処理した。このようにして得られたニッケルめっき量が 5 0 重量%の集電材を比較例 2 とした。

【 0 0 4 4 】

< 比較試験 1 >

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 及び 2 における集電材の表面抵抗値、この集電材をアルカリ溶液に浸漬した後の表面抵抗値、ニッケルめっきの不織布に対する密着性及び引っ張り強度を測定した。表面抵抗値の測定は、表面抵抗測定器（三菱油化（株）社製、ロレスター A P）を使用し、測定ピンの間隔が 5 mm の 4 ピンプローブを用いて行った。

アルカリ溶液に浸漬した後の表面抵抗値は、集電材を 6 0 ℃ 比重 1. 3 の水酸化カリウム水溶液に 1 0 日間浸漬し、水洗、乾燥後測定した。

ニッケルめっきの不織布に対する密着性の測定はテープ剥離試験により行った。即ち、集電材表面に粘着テープ（日東電工（株）社製、ニットー 3 1 B）を貼

り付け、指で強く押しつけた後に一端を引っ張り、そのテープを集電材の表面から引き離した後にニッケルめっきの不織布からの剥離の有無を観察した。

更に、引っ張り強度の測定は集電材を 5 0 m m の幅にそれぞれ切断した後、引っ張り試験器（オリエンテック製、テンシロン U C T - 5 0 0 ）を用いて行った。即ち、1 0 0 m m の間隔を有する一対のチャックに幅 5 0 m m の集電材を張設し、その後一方のチャックを引っ張り速度 3 0 0 m m / 分で引っ張って集電材が破断するまでの最大荷重を測定した。測定したそれぞれの結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

	親水化 処理法	引張り 強度 (kg/5cm)	初期の 抵抗値 (Ω)	浸漬後の 抵抗値 (Ω)	密着性
実施例 1	アルカリ処理	1 6	2×10^{-2}	2.3×10^{-2}	めっき剥離無し
実施例 2	フッ素化処理	1 6	2×10^{-2}	4.2×10^{-2}	めっき剥離無し
実施例 3	フッ素化処理	1 5	2×10^{-2}	4.2×10^{-2}	めっき剥離無し
実施例 4	アクリル酸ゲラフト処理	1 6	2×10^{-2}	4.4×10^{-2}	めっき剥離無し
比較例 1	コロナ処理	1 6	2×10^{-2}	8×10^{-1}	めっき剥離有り
比較例 2	処理無し	1 4	2×10^{-2}	1.2	めっき剥離有り

【 0 0 4 6 】

< 評価 1 >

表 1 の結果から明らかなように、実施例 1 ないし 4 と比較例 1 及び 2 とは引っ張り強度及び初期の表面抵抗値並びにアルカリ溶液浸漬後の表面抵抗値において同等の結果が得られたが、コロナ処理を行った比較例 1 及び親水化処理しない比較例 2 における密着性は、親水化処理した実施例 1 ないし 4 に比較して劣る結果が得られた。これは、実施例 1 ないし 4 における集電材では親水化処理したため、無電解めっきによるニッケルが繊維表面に強固に付着して連続被覆を形成し、

十分な密着強度が得られたためと考えられる。その一方で、コロナ処理による表面改質ではその繊維表面の改質が不十分であることが判る。

また、複数の細孔を有する実施例 3 は細孔を有しない実施例 2 に比較して引っ張り試験において僅かに劣るが、集電材に一般的に要求される $13 \text{ kg} / 5 \text{ cm}$ 巾以上の強度を有しているため、十分に集電材として使用し得ることが判る。

【 0 0 4 7 】

次に、本発明のアルカリ 2 次電池における実施例を詳しく説明する。

< 実施例 5 >

実施例 1 と同一の手順により実施例 1 と同一の集電材を複数枚製造した。それらの集電材の隙間部に正極ペースト剤及び負極ペースト剤をそれぞれ充填した。そして、乾燥し、室温でロール圧延して所定の大きさに切り揃えた後、これらの集電材に集電用外部端子としてニッケル片をそれぞれスポット溶接することにより正極及び負極を得た。ここで、正極ペースト剤としては水酸化ニッケル粉末を 90 重量%、導電助剤としてカルボニルニッケル粉末を 8 重量%、一酸化コバルト粉末を 2 重量%更に増粘剤としてカルボキシメチルセルロース、更に粘着剤としてポリテトラフルオロエチレンを含むものを使用した。また、負極ペースト剤としては水素吸蔵合金粉末をベースとし、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース、更に粘着剤としてポリテトラフルオロエチレンを含むものを使用した。このようにして得られた正極及び負極を実施例 5 とした。

【 0 0 4 8 】

< 実施例 6 >

実施例 2 と同一の手順により実施例 2 と同一の集電材を複数枚製造した。それらの集電材の隙間部に実施例 5 と同一の正極ペースト剤及び負極ペースト剤をそれぞれ充填した。そして、乾燥し、室温でロール圧延して所定の大きさに切り揃えた後、これらの集電材に集電用外部端子としてニッケル片をそれぞれスポット溶接することにより正極及び負極を得た。このようにして得られた正極及び負極を実施例 6 とした。

< 実施例 7 >

実施例 4 と同一の手順により実施例 4 と同一の集電材を複数枚製造した。それ

らの集電材の隙間部に実施例 5 と同一の正極ペースト剤及び負極ペースト剤をそれぞれ充填した。そして、乾燥し、室温でロール圧延して所定の大きさに切り揃えた後、これらの集電材に集電用外部端子としてニッケル片をそれぞれスポット溶接することにより正極及び負極を得た。このようにして得られた正極及び負極を実施例 7 とした。

【 0 0 4 9 】

< 比較例 3 >

ウレタン樹脂の発泡体シートの多孔質網状構造体に公知のニッケルめっきを施し、更に還元性雰囲気下で焼成してそのウレタン樹脂を熱分解除去し、めっきされたニッケルを網状骨格として残存させることによって 3 次元網状構造の集電材を複数枚製造した。それらの集電材の隙間部に実施例 5 と同一の正極ペースト剤及び負極ペースト剤をそれぞれ充填した。そして、乾燥し、室温でロール圧延して所定の大きさに切り揃えた後、これらの集電材に実施例 5 と同一のニッケル片を集電用外部端子としてそれぞれスポット溶接することにより正極及び負極を得た。このようにして得られた正極及び負極を比較例 3 とした。

【 0 0 5 0 】

< 比較例 4 >

比較例 2 と同一の手順により不織布を親水化処理することなくニッケルめっき処理した比較例 2 と同一の集電材を複数枚製造した。それらの集電材の隙間部に実施例 5 と同一の正極ペースト剤及び負極ペースト剤をそれぞれ充填した。そして、乾燥し、室温でロール圧延して所定の大きさに切り揃えた後、これらの集電材に実施例 5 と同一のニッケル片を集電用外部端子としてそれぞれスポット溶接することにより正極及び負極を得た。このようにして得られた正極及び負極を比較例 4 とした。

【 0 0 5 1 】

< 比較例 5 >

比較例 1 と同一の手順により不織布をコロナ処理してニッケルめっき処理した比較例 1 と同一の集電材を複数枚製造した。それらの集電材の隙間部に実施例 5 と同一の正極ペースト剤及び負極ペースト剤をそれぞれ充填した。そして、乾燥

し、室温でロール圧延して所定の大きさに切り揃えた後、これらの集電材に集電用外部端子としてニッケル片をそれぞれスポット溶接することにより正極及び負極を得た。このようにして得られた正極及び負極を比較例 5 とした。

【 0 0 5 2 】

＜比較試験 2＞

S u b - C 電池サイズの円筒形電池ケースと、外径が 6 . 1 × 1 7 . 0 × 6 7 . 0 m m の角筒形の電池ケースをそれぞれ複数個用意した。一方、芯成分がポリプロピレンから成り、鞘成分がポリエチレンからなる芯鞘型複合繊維を使用した融着型の不織布セパレータを準備し、実施例 5 及び比較例 3 並びに比較例 4 における正極及び負極から任意の正極及び負極を選択し、セパレータを介して選択された正極及び負極を重ね合わせた。セパレータを介して重ね合わせた正極及び負極を図 3 に示すように渦巻き円状、若しくは図 4 に示すように渦巻き角状に巻回し、又は図 5 に示すように蛇腹状に屈曲積層して発電体とし、それぞれの発電体を円筒形電池ケース又は角筒形の電池ケースにそれぞれ挿入した。そして、負極を兼ねた電池外装缶に負極の集電体用外部端子を缶底に溶接し、その後ネッキングを行い、アルカリ電解液を所定量注入した。その後、ケース上部を正極端子を兼ねた封入板で密閉して定格容量 2 5 0 0 m A h 及び 1 3 0 0 m A h の 2 7 種類のアルカリ 2 次電池を作製した。そしてこれら 2 7 種類のアルカリ 2 次電池における内部抵抗を測定した。この 2 7 種類のアルカリ 2 次電池における正極及び負極の容量並びに組み合わせ、発電体の形状並びに重量エネルギー密度、電池ケースの種類、及び測定された内部抵抗値を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

	正極		負極		発電体			内部抵抗 (mΩ)
		容量 (mAh)		容量 (mAh)	形状	エネルギー 密度 Wh/kg	ケー ス	
電池 1 電池 2 電池 3	実施例 5 の 正極	2,452 1,248 1,347	実施例 5 の 負極	3,457 1,843 1,887	渦巻円 渦巻角 蛇腹	134 128 137	円筒 角筒 角筒	15.3 14.6 14.8
電池 4 電池 5 電池 6	実施例 5 の 正極	2,537 1,260 1,308	比較例 3 の 負極	3,561 1,801 1,857	渦巻円 渦巻角 蛇腹	106 103 102	円筒 角筒 角筒	16.1 内部短絡 内部短絡
電池 7 電池 8 電池 9	実施例 5 の 正極	2,538 1,248 1,339	比較例 4 の 負極	3,576 1,769 1,882	渦巻円 渦巻角 蛇腹	118 124 120	円筒 角筒 角筒	23.6 25.3 24.9
電池 10 電池 11 電池 12	比較例 3 の 正極	2,553 1,309 1,314	実施例 5 の 負極	3,599 1,846 1,853	渦巻円 渦巻角 蛇腹	110 104 108	円筒 角筒 角筒	16.4 内部短絡 内部短絡
電池 13 電池 14 電池 15	比較例 4 の 正極	2,439 1,276 1,293	実施例 5 の 負極	3,485 1,848 1,901	渦巻円 渦巻角 蛇腹	120 118 121	円筒 角筒 角筒	37.6 38.2 36.9
電池 16 電池 17 電池 18	比較例 3 の 正極	2,452 1,262 1,305	比較例 3 の 負極	3,457 1,779 1,844	渦巻円 渦巻角 蛇腹	94 93 95	円筒 角筒 角筒	15.1 内部短絡 内部短絡
電池 19 電池 20 電池 21	比較例 3 の 正極	2,537 1,356 1,308	比較例 4 の 負極	3,654 1,954 1,839	渦巻円 渦巻角 蛇腹	105 109 108	円筒 角筒 角筒	23.8 内部短絡 内部短絡
電池 22 電池 23 電池 24	比較例 4 の 正極	2,538 1,360 1,337	比較例 3 の 負極	3,564 1,918 1,880	渦巻円 渦巻角 蛇腹	103 110 103	円筒 角筒 角筒	37.9 内部短絡 内部短絡
電池 25 電池 26 電池 27	比較例 4 の 正極	2,553 1,275 1,264	比較例 4 の 負極	3,625 1,838 1,770	渦巻円 渦巻角 蛇腹	118 125 126	円筒 角筒 角筒	42.8 43.1 44.0

【0054】

＜比較試験 3＞

比較試験 2 における電池 1, 電池 4, 電池 7, 電池 10, 電池 13, 電池 16, 電池 19, 電池 22 及び電池 25 をそれぞれ用意した。これらの電池のそれぞれの容量を C と表した場合に、 $C/5$ で表される充電速度で 6 時間充電した後 1 時間放置し、その後放電速度 $10C$ において電圧が $0.8V$ になるまで放電し、この時の放電容量 C_1 を測定した。そして C/C_1 で表される高率放電特性 R_1 をそれぞれの電池において求めた。

【0055】

また、これらの電池のそれぞれの容量をCと表した場合に、 $C/5$ で表される充電速度で6時間充電し、1時間放置した後に400mAhで電圧が0.9Vになるまで放電した時の放電容量を測定した。充電から放電容量の測定までの行程を1サイクルとし、本サイクルをそれぞれの電池において500回繰り返した。500回サイクル目に測定された放電容量を C_{500} とし、500回測定された放電容量の中で最大のものを C_{MAX} としたとき、 C_{500}/C_{MAX} で表される高率放電特性R2をそれぞれの電池において求めた。

このようにして求められた高率放電特性R1及びサイクル特性R2を表3に示す。

【0056】

【表3】

	正極	負極	R 1	R 2
電池1	実施例5の正極	実施例5の負極	87	91
電池4	実施例5の正極	比較例3の負極	86	90
電池7	実施例5の正極	比較例4の負極	49	10
電池10	比較例3の正極	実施例5の負極	88	92
電池13	比較例4の正極	実施例5の負極	50	12
電池16	比較例3の正極	比較例3の負極	88	89
電池19	比較例3の正極	比較例4の負極	48	13
電池22	比較例4の正極	比較例3の負極	49	14
電池25	比較例4の正極	比較例4の負極	20	放電不能

【0057】

<比較試験4>

Sub-C電池サイズの円筒形電池ケースを複数個用意した。一方、芯成分がポリプロピレンから成り、鞘成分がポリエチレンからなる芯鞘型複合繊維を使用した融着型の不織布セパレータを準備し、実施例5、実施例6、実施例7、比較例4及び比較例5における正極、及比較例3における負極を準備し、セパレータを介して選択されたそれらのいずれか正極及び比較例3における負極を重ね合わせた。セパレータを介して重ね合わせた正極及び負極を図3に示すように渦巻き

円状に巻回して発電体とし、それぞれの発電体を円筒形電池ケースにそれぞれ挿入した。そして、負極を兼ねた電池外装缶に負極の集電体用外部端子を缶底に溶接し、その後ネッキングを行い、アルカリ電解液を所定量注入密閉して5種類のアルカリ2次電池（電池28～電池32）を作製した。

【0058】

これらの電池のそれぞれの容量をCと表した場合に、 $C/5$ で表される充電速度で6時間充電した後1時間放置し、その後400mAhにおいて電圧が0.9Vになるまで放電した時の放電容量C1を測定した。充電から放電容量の測定までの行程を1サイクルとし、本サイクルをそれぞれの電池において500回繰り返した。500回測定された放電容量の中で最大のものを C_{MAX} としたとき、 C_{MAX} から80%放電容量が低下したサイクル数をサイクル寿命としてそれぞれの電池において求めた。

このようにして求められたサイクル寿命及びそのときの内部抵抗を表4に示す。

【0059】

【表4】

	正極	負極	サイクル 寿命	内部抵抗 (mΩ)
電池28	実施例5の正極	比較例3の負極	500以上	16.1
電池29	実施例6の正極	比較例3の負極	500以上	18.8
電池30	実施例7の正極	比較例3の負極	500以上	19.5
電池31	比較例4の正極	比較例3の負極	270	35.5
電池32	比較例5の正極	比較例3の負極	230	37.9

【0060】

＜評価2＞

表2の結果からも明らかなように、比較例3の正極又は負極を含む渦巻き角状又は蛇腹状に折り返した発電体における全ての電池は内部短絡を起こしている。これは、比較例3における電極は網状骨格を構成するニッケル自体が柔軟性に劣るため、電池を構成するセバレータと一緒にこの電極を渦巻き角状又は蛇腹状に

折り返すと、集電材の網状骨格が折損してその集電材を使用した電極集電体の外周面にクラックや毛羽立ちなどの突起が発生し、この突起がセパレータを突き破って内部短絡を生じさせたものと考えられる。

【 0 0 6 1 】

また、表 3 の結果からも明らかなように、比較例 4 の正極又は負極を含む発電体における電池は他の電池に比較して高率放電特性及びサイクル特性に劣り、正極及び負極ともに比較例 4 の電極を使用した電池 2 5 にあっては、5 0 0 サイクル後に放電不能の状態に陥ってしまった。これは、比較例 4 における電極は親水化处理することなく不織布にニッケルめっきを施しているので、不織布の表面に施されるニッケルめっきとの密着性が十分に得られず、電池の組み立てや充放電を繰り返すことによりめっき膜質が変化し、又はニッケルめっきが不織布から部分的に欠落した結果と考えられる。

【 0 0 6 2 】

一方、本発明の集電材を使用した実施例 5 の正極又は負極を含む発電体における電池は、表 2 から明らかなように、全ての形状の電池において他の電池に比較して内部抵抗値が低く、良好な集電特性を発揮することが判る。また、実施例 5 の正極又は負極を含む発電体における電池は、表 3 から明らかなように、他の電池に比較して高率放電特性及びサイクル特性に優れることが判る。これは、本発明における集電材が比較例 3 における集電材に比較して柔軟性があり、比較例 4 における集電材に比較して不織布とその表面に施されるニッケルめっきとの密着性が十分に得られた結果と考えられる。

更に、表 4 から明らかなように、比較例 4 及び比較例 5 の正極を含む発電体における電池は他の電池に比較してサイクル特性に劣ることが判る。これは、比較試験 1 でも明らかなように、電池中のアルカリ電解液によるめっき膜質の脱落又は表面抵抗の上昇により内部抵抗が上昇した結果と考えられる。

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化处理し、親水化処

理されたその不織布をニッケルめっき処理するので、不織布のめっき液の浸透性を向上させることができる結果、均一で微細にマイナスチャージした繊維表面に、強固にニッケルイオンが結合して、繊維表面に形成される金属めっきとの密着性とその導電性が向上した集電材を得ることができる。

また、一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔が不織布に散在するため、複数の細孔に活物質が充填されることから、活物質の充填量が拡大して本発明により製造された集電材を使用したアルカリ 2 次電池の高容量化を図ることができる。

【 0 0 6 4 】

不織布が巻縮を有する繊維を含むとその不織布は嵩高となるため、空隙体積が大きくなり、活物質を多く充填できるので高容量の電池となる。また、平均孔径が大きくなるため、その活物質の充填が容易になる。ここで、不織布が湿式法により得られたものであれば、乾式法により得られた不織布と比較してその目付及び厚みのばらつきが小さいので、均一な集電材を得ることができる。このため、この集電材を使用すると厚みが均一な電極が形成され、その電極を巻回すると密着性に優れた極群が形成でき結果として充放電特性に優れた電池を得ることができる。

【 0 0 6 5 】

親水化処理が不織布表面のスルホン化処理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理であるので、品質の安定性を向上させることができ、ニッケルめっき処理が無電解めっき法であれば、非導電材である不織布に安定したニッケルめっき膜を形成することができる。また、無電解めっき法により親水化処理された不織布に無電解めっき膜を形成した後、更に電解めっき法により電解めっき膜を形成すれば、不織布に所定の厚さを有するニッケルめっき膜を確実に形成して所定の導電特性を有する集電材を得ることができる。

更に、このような集電材を用いたアルカリ 2 次電池では、集電材が比較的柔軟であることに起因してその組み立てが容易になり、その集電材はニッケルめっきの密着性が高いので高率放電特性を従来の電池より向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

不織布とめっき膜を含む本発明の集電材の局部拡大図。

【図 2】

本発明のアルカリ 2 次電池の一部を切り欠いた斜視図。

【図 3】

集電体が渦巻き円状に巻回された図 2 の A - A 線断面図。

【図 4】

集電体が渦巻き角状に巻回された図 2 に対応する断面図。

【図 5】

集電体が蛇腹状に屈曲積層された図 2 に対応する断面図。

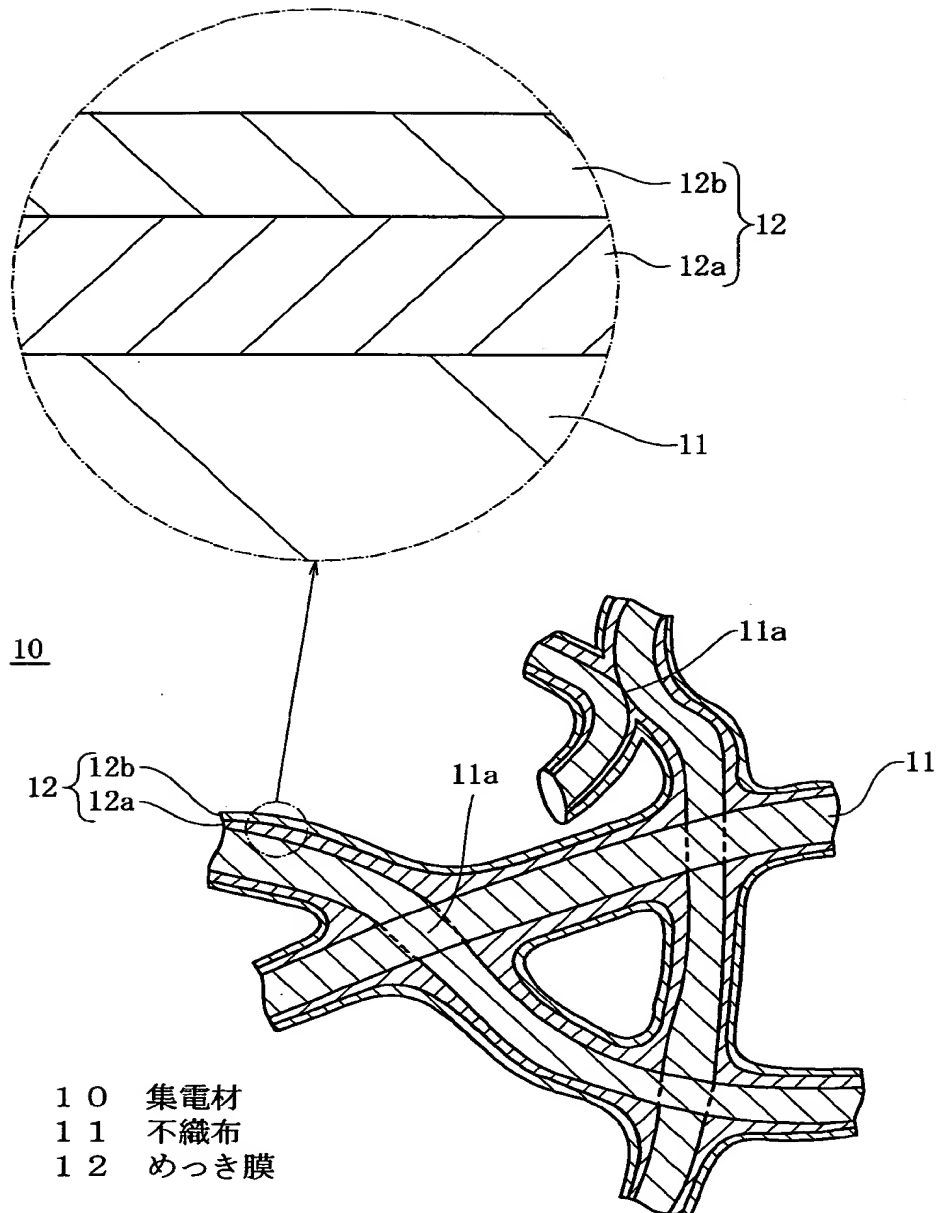
【符号の説明】

- 1 0 集電材
- 1 1 不織布
- 1 2 めっき膜
- 1 0 1 アルカリ 2 次電池

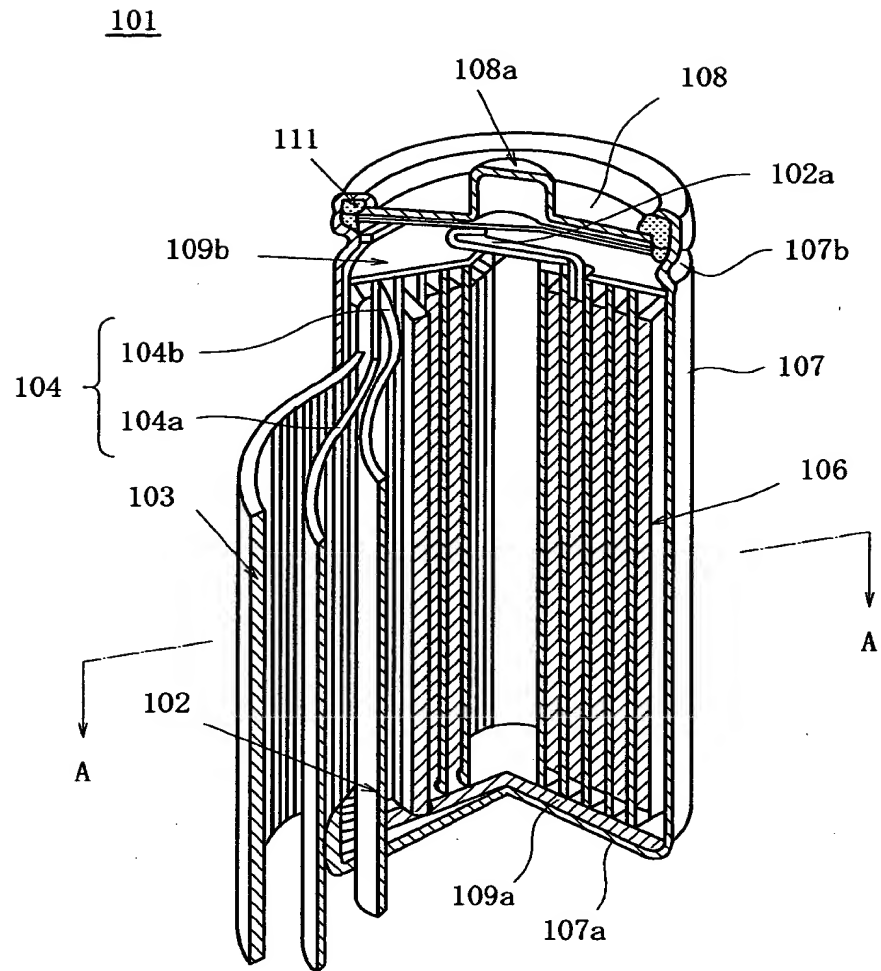
【書類名】

図面

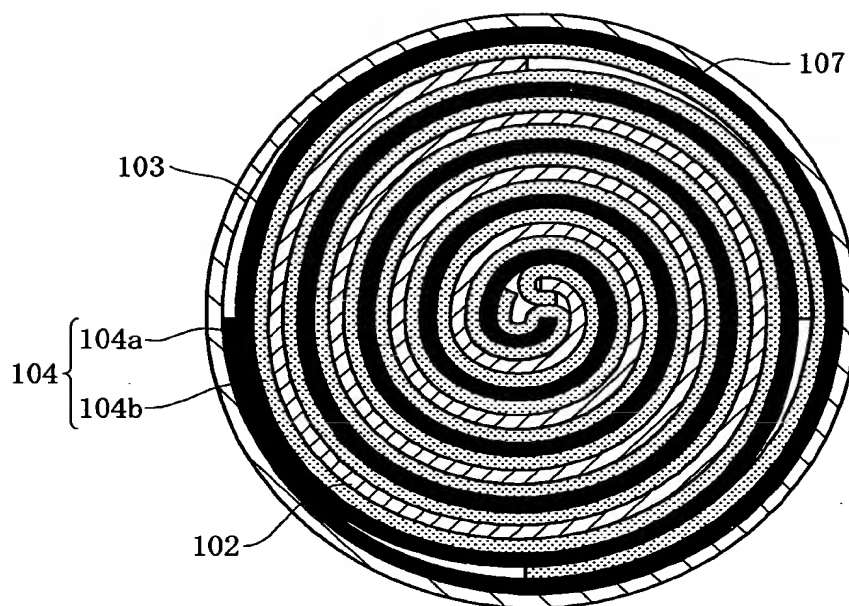
【図 1】



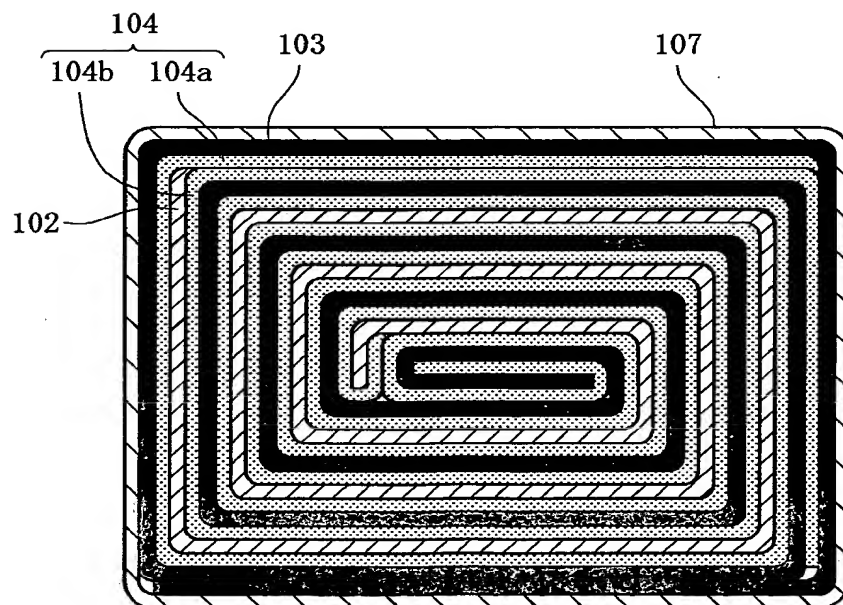
【図2】



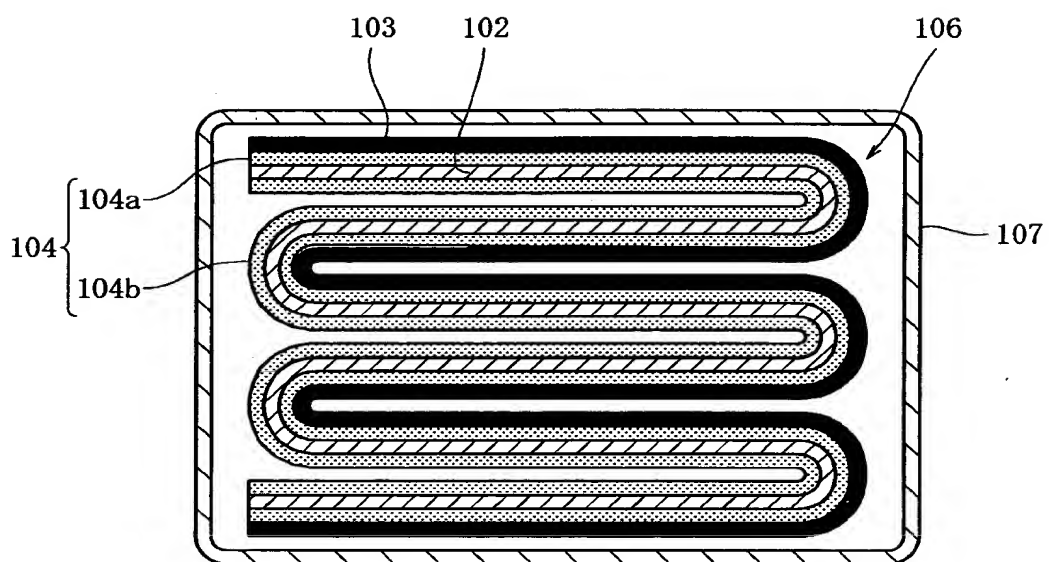
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 集電材のニッケルめっきの密着性を向上し、組み立てが容易で高率放電特性を向上しうるアルカリ 2 次電池を得る。

【解決手段】 集電材親はスルホン化处理、フッ素ガス処理又はビニルモノマーのグラフト処理により水化处理した不織布にニッケルめっきを施したものである。その製造方法はポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化处理する工程と、親水化处理された前記不織布をニッケルめっき処理する工程とを含む。ニッケルめっき処理が無電解めっき法である。無電解めっき法により親水化处理された不織布に無電解めっき膜を形成した後、更に電解めっき法により電解めっき膜を形成することが好ましい。アルカリ 2 次電池は親水化处理した不織布にニッケルめっきを施した集電材を用いる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日	1992年 4月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名	三菱マテリアル株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229542]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区外神田2丁目14番5号
氏 名 日本バイリーン株式会社